

ВОЗДЕЙСТВИЕ МОЩНОГО ИОННОГО ПУЧКА НА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ОКСИДЫ МЕТАЛЛОВ

В.С. Ковивчак, Т.В. Панова

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского,
пр. Мира, 55а, Омск, 644077, Россия, kvs@univer.omsk.su, PanovaTV@omsu.ru

Исследовано воздействие мощного ионного пучка на поликристаллические оксиды V_2O_5 , MoO_3 и WO_3 . Установлено, что облучение оксидов ионным пучком с плотностью тока превышающей $\sim 20 \text{ A/cm}^2$ приводит к изменению цвета облученного слоя и плавлению частиц поверхностного слоя. При воздействии мощного ионного пучка на V_2O_5 на его поверхности формируются массивы нанопластин и нанопроволок с характерным поперечным размером $\sim 1 \text{ мкм}$ и толщиной до $\sim 40 \text{ нм}$. При увеличении плотности тока пучка формирование нанопластин происходит преимущественно вокруг возникающих при облучении поверхностных трещин. Обсужден возможный механизм образования наноструктур при воздействии импульсного ионного пучка.

Введение

Поверхностная модификация оксидов металлов, обладающих полупроводниковыми свойствами, представляет большой интерес для их использования в качестве чувствительных элементов газовых сенсоров. Одним из перспективных методов такой модификации является использование мощного ионного пучка (МИП) наносекундной длительности. Ранее были продемонстрированы возможности МИП для модификации SnO_2 [1].

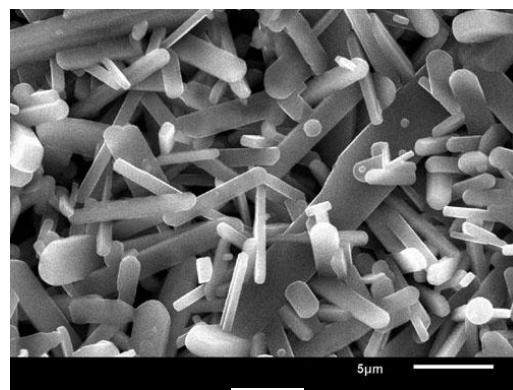
В настоящей работе проведены исследования воздействия МИП на ряд оксидов металлов широко используемых в различных сенсорных структурах.

Основная часть

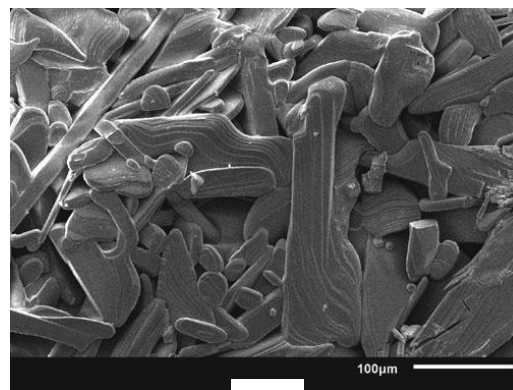
В качестве объектов исследования выбраны поликристаллические оксиды – V_2O_5 , MoO_3 и WO_3 . Образцы изготавливались прессованием исходных порошков указанных оксидов марки ЧДА с последующим спеканием на воздухе при температурах от 550°C до 800°C в течении 3 часов. Облучение проводилось на ускорителе "Темп" ионным пучком ($70\% \text{ C}^+$ и $30\% \text{ H}^+$) с энергией $\sim 200 \text{ кэВ}$, длительностью импульса облучения 60 нс , в диапазоне плотностей тока $j = 50\text{--}150 \text{ A/cm}^2$. Морфологию поверхности и состав образцов исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (JSM-6610LV фирмы JEOL с энергодисперсионным анализатором Inca-350). Структурно-фазовый состав исследовали на рентгеновском дифрактометре Дрон-3М в монохроматизированном $\text{Cu K}\alpha$ -излучении.

Исходные поверхности необлученных образцов V_2O_5 , MoO_3 и WO_3 показаны, соответственно, на рис. 1а, б, в. Электронно-микроскопическое исследование V_2O_5 показало, что в исходном состоянии образцы состоят из частиц вытянутой формы с признаками кристаллографической огранки (рис. 1а). ЭДА образцов исходных образцов показал, что они состоят только из V и O. Точное соотношение V и O определить невозможно из-за близости (по энергии) линий $V_{K\alpha}$ и $O_{L\alpha}$.

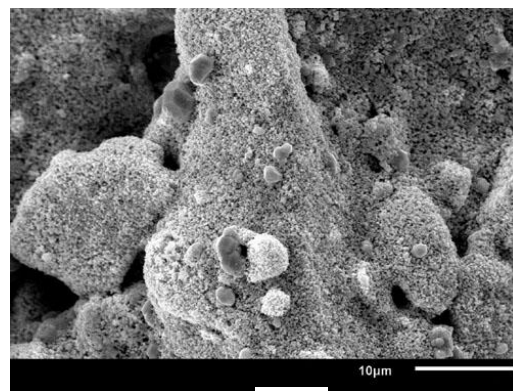
В исходном состоянии WO_3 (рис. 1б) состоит из мелких частиц, более крупных частиц с кристаллографической огранкой и больших конгломератов. Соотношение в ат. % W к O ($R_{W:O}$) для



а)



б)



в)

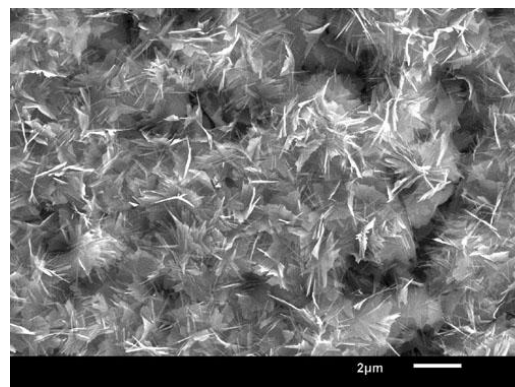
Рис. 1. Исходная поверхность V_2O_5 (а), MoO_3 (б), WO_3 (в).

исходного образца составляет 1:2.38, что несколько отличается от стехиометрического соотношения (1:3). Вероятно, это связано с особенностями проведения рентгеновского микроанализа в порошковых материалах. Исходные образцы MoO_3 состоят из крупных частиц вытянутой формы (рис. 1в). По данным ЭДА для исходных образцов соотношение Mo к O ($R_{\text{Mo:O}}$) составляет 1:2.9, что близко к стехиометрическому составу этого оксида.

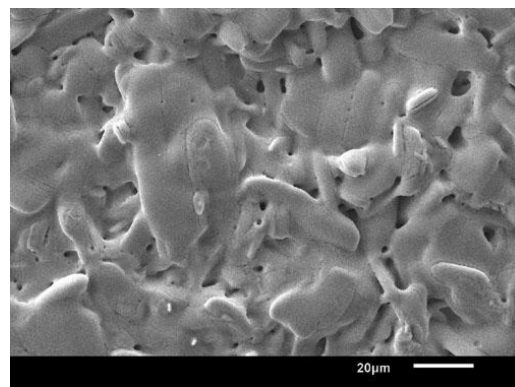
При воздействии МИП с $j > 20 \text{ A/cm}^2$ и $n=1$ происходит изменение цвета облученной поверхности образцов. Исходный оранжевый цвет V_2O_5 переходит в насыщенно темно-синий, а зеленый цвет MoO_3 и желто-зеленый WO_3 переходят в темно-зеленый. Подобное изменение окраски этих оксидов, вероятно, связано с их поверхностным обеднением кислородом и образованием кислородных вакансий [3-5]. При облучении с $j \sim 30 \text{ A/cm}^2$ на поверхности оксидов наблюдается плавление и частичное сплавление частиц оксидов. При увеличении j до 50 A/cm^2 на поверхности облученного V_2O_5 образуются массивы, преимущественно, нанопластин (рис. 2а). Их характерный поперечный размер составляет $\sim 1 \mu\text{m}$, а их толщина, как правило, не превышает $\sim 40 \text{ nm}$. По данным ЭДА поверхностный слой по-прежнему состоит только из ванадия и кислорода. Особенностью этой облученной области является наличие трещин. При $j \sim 100 \text{ A/cm}^2$ массивы нанопластин локально формируются на оплавленной поверхности V_2O_5 (рис. 3) вокруг трещин в поверхностном слое. При дальнейшем росте плотности тока пучка поверхностная плотность массивов нанопластин уменьшается и при 150 A/cm^2 нанопластины на поверхности уже не образуются.

Морфологические изменения на поверхности WO_3 и MoO_3 после воздействия МИП имеют схожий характер. При увеличении j увеличивается площадь сплавленного поверхностного слоя, и возникают трещины, которые зачастую проходят по границам сплавленных частиц (рис. 2б и 2в). При $j \sim 100 \text{ A/cm}^2$ по данным ЭДА изменяется соотношение металла к кислороду: $R_{\text{W:O}} = 1:2.09$, а $R_{\text{Mo:O}} = 1:2.47$, что свидетельствует об обеднении поверхностного слоя под действием МИП.

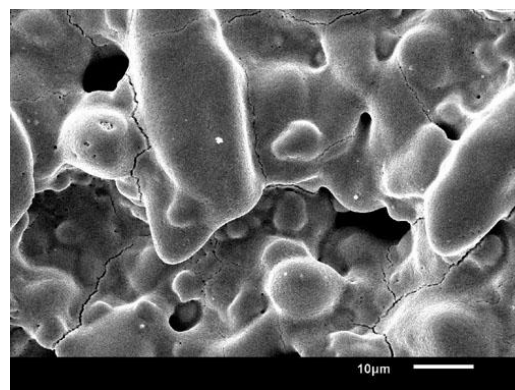
В исходном состоянии оксид WO_3 имеет тетрагональную кристаллическую решетку. После однократного облучения МИП с $j = 100$ и 150 A/cm^2 фазовый состав не меняется, но обнаруживается перераспределение интенсивности дифракционных пиков и их уширение и смещение в сторону больших углов. Подобное изменение может быть связано как с началом процесса перестройки тетрагональной решетки в высокосимметричную кубическую сингонию, так и с формированием текстуры при возникновении высоких градиентов температуры. Оксид MoO_3 с преобладающей моноклинной кристаллической решеткой после облучения МИП сохраняет свою сингонию, при этом происходит уменьшение интенсивности дифракционных пиков при росте плотности ионного тока пучка. Ослабление интенсивности, по-видимому, связаны с усилением среднеквадратичных отклонений атомов из узлов решетки при повышении температуры в процессе облучения МИП.



а)



б)



в)

Рис. 2. Поверхность V_2O_5 (а), MoO_3 (б), WO_3 (в) после однократного воздействия МИП с плотностью тока пучка 150 A/cm^2 .

Величина смещения пиков и их уширения изменяется в третьем знаке после запятой, это дает основание заключить о слабом влиянии такого режима облучения МИП на MoO_3 .

Оксид V_2O_5 в исходном состоянии имеет орторомбическую кристаллическую решетку. После облучения МИП с $j = 100$ и 150 A/cm^2 тип кристаллической решетки не изменяется. При этом картина изменения профиля дифракционных пиков и интенсивности аналогична MoO_3 . С увеличением j интенсивность падает, при слабом изменении

полуширины пиков. Следует отметить, что наименьшая толщина слоя половинного поглощения рентгеновских лучей для исследуемых оксидов составляет $\sim 4-6 \text{ мкм}$, что существенно больше глубины пробега ионов углерода пучка ($\sim 0.5 \text{ мкм}$). Поэтому вклад в интенсивность пиков непосредственно от модифицированного МИП слоя, в том числе и от массивов нанопластин мал, и по дифрактограммам V_2O_5 массивы не могут быть идентифицированы. Следует отметить, что ранее при лазерном воздействии на V_2O_5 не наблюдали изменений структурно-фазового состояния поверхностных слоев и образования на поверхности каких-либо наноструктур [2, 4].

Для анализа изменений, вызванных МИП, необходимо учитывать термодинамические параметры оксидов. V_2O_5 ($T_{\text{пл}}=670^\circ\text{C}$) активно испаряется в жидкой фазе. Так при $T=734^\circ\text{C}$ его давление достигает 10^{-2} мм. рт. ст., а при $T=1133^\circ\text{C}$ уже 1 мм. рт. ст. MoO_3 имеет невысокую температуру плавления ($T_{\text{пл}} = 795^\circ\text{C}$) и хорошо испаряется как из твердой фазы (1 мм. рт.ст. при 794°C), так и из расплава (10 мм. рт.ст. при 913°C). Из исследованных оксидов WO_3 имеет самую высокую температуру плавления ($T_{\text{пл}}=1473^\circ\text{C}$) и достаточно интенсивно сублимирует (1 мм. рт.ст. при 1300°C и 10 мм. рт.ст. при 1408°C) [6]. Как видно V_2O_5 и MoO_3 имеют в плане процессов плавления и испарения сопоставимые характеристики. Однако формирующаяся при воздействии МИП поверхностная морфология у них сильно отличается. При $j \geq \sim 50 \text{ A/cm}^2$ происходит интенсивное испарение как V_2O_5 так и MoO_3 , что может приводить к частичной обратной конденсации паров этих оксидов на облучаемую поверхность. О высокой температуре поверхности при такой плотности тока пучка свидетельствует и плавление поверхности WO_3 . При наличии на поверхности центров (зародышей) кристаллизации происходит формирование на поверхности нанопластин и нанопроволок. Центрами зародышеобразования на поверхности V_2O_5 могут быть как локальные, так и выброшенные на поверхность при возникновении трещин наноразмерные частицы оксида. В пользу этого свидетельствует тот факт, что размер и плотность нанопластин убывают с увеличением расстояния от трещины. Прекращение формирования нанопластин на поверхности

V_2O_5 при высоких значениях j , возможно, связано с растворением последних в расплаве слоя оксида имеющего большую толщину. Поскольку воздействие МИП приводит к высокому давлению паров MoO_3 над поверхностью, (но при этом не наблюдается роста каких-либо поверхностных структур), то можно предположить, что в этом случае отсутствуют центры (зародыши) кристаллизации в виде наночастиц находящихся на поверхности. Оценка скорости роста нанопластин на поверхности V_2O_5 при воздействии МИП дает величину $\sim 1 \text{ мкм/мксек}$.

Закключение

Таким образом, обнаружено, что однократное воздействие МИП на поликристаллические оксиды V_2O_5 , MoO_3 и WO_3 приводит (при $j > 20 \text{ A/cm}^2$) к изменению цвета облученного слоя и плавлению частиц оксида. При воздействии МИП с $j \sim 50 \text{ A/cm}^2$ на поверхности V_2O_5 формируются нанопластины и нанопроволоки с характерным поперечным размером $\sim 1 \text{ мкм}$ и толщиной до $\sim 40 \text{ нм}$. При $j \sim 100 \text{ A/cm}^2$ нанопластины формируются вокруг поверхностных трещин. Рост этих наноструктур, вероятно, происходит вследствие обратного осаждения паров V_2O_5 и, возможно, продуктов его разложения на облучаемую поверхность после окончания импульса облучения по механизму «пар-кристалл».

Работа выполнена при частичной поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 2139).

Список литературы

1. Ковивчак В.С., Кривоzubов О.В., Леонтьева Н.Н., Князев Е.В. //Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. В. 22. С. 1-8.
2. Parida M.R., Vijayan C., Rout C. S., Suchand S.C. Philip R. and Deshmukh P.C.// J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 112–117.
3. Liu Z., Fang G., Wang Y., Bai Y. and Yao K.L.//J. Phys. D: Appl. Phys. 2000. V. 33. P. 2327–2332.
4. Sol C. and Tilley R.J.D.//J. Mater. Chem. 2001. V. 11. P. 815–820.
5. Kang M., Oh E., Kim I., Kim S.W., Ryu J.W., Kim Y.G.// Current Applied Physics. 2012. V.12. P. 489-493.
6. <http://luxel.com/wp-content/uploads/2013/04/Luxel-Vapor-Pressure-Chart.pdf>.

INFLUENCE OF HIGH POWER ION BEAM ON POLYCRYSTALLINE METAL OXIDES

V.S. Kovivchak, T.V. Panova
Omsk State University, pr. Mira 55a, Omsk, 644077, Russia
kvs@univer.omsk.su; PanovaTV@omsu.ru

High-power ion beam (HPIB) treatment of the polycrystalline oxide V_2O_5 , MoO_3 and WO_3 was investigated. The irradiation of oxides with beam current density greater than about 20 A/cm^2 leads to discoloration of the irradiated layer and melting the particles of the surface layer. HPIB irradiation of V_2O_5 leads to the formation on surface of nanosheets and nanowires with a characteristic dimension of about 1 мкм and a thickness $\sim 40 \text{ нм}$. Increasing beam current density leads to the formation of nanosheets predominantly around surface cracking. Possible mechanism of formation nanosheets on the surface V_2O_5 at irradiation by high power ion beam discussed.